PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-256389

(43)Date of publication of application: 21.09.1999

(51)Int.CI.

C25D 3/38 C25D 1/04 C25D 5/10 C25D 7/06

H05K 3/18

(21)Application number: 10-056521

(71)Applicant: FURUKAWA CIRCUIT FOIL KK

(22)Date of filing:

09.03.1998

(72)Inventor: SUZUKI AKITOSHI

FUKUDA SHIN

(54) COPPER FOIL FOR PRINTED CIRCUIT BOARD AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesion strength to a substrate and to obtain good heat resistance and electric characteristics by forming a burnt copper plating layer containing Mo and at least one of Fe, Co, Ni and W on the surface of the adhering face of a source copper foil.

SOLUTION: In the production of a copper foil, a burnt plating layer of copper is formed on the surface of the copper foil by electrolysis using an acid copper electrolytic bath and the objective copper foil as the cathode at a current density near the limit current density of the bath. In this process, the electrolytic liquid of the bath preferably contains 0.001 to 5 g/l of Mo and at least one of Fe, Co and Ni and W by 0.01 to 10 g-M/l, in a soln. state, wherein M represents Fe and/or Co and/or Ni and/or W. As for the acid copper electrolytic bath, usually, a sulfuric acid bath (containing copper sulfate as copper) is preferably used. The burnt plating layer formed is preferably 0.2 to 2.5 µm thick.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-256389

(43)公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	FΙ				
C 2 5 D	3/38	101	C 2 5 D	3/38 1 0 1			
	1/04	3 1 1		1/04	3 1 1		
	5/10			5/10			
	7/06			7/06		Α	
ноьк	3/18		H05K 3/18 G				
			審査請求	未請求	請求項の数10	OL	(全 6 頁)
(21)出顧番号	}	特願平 10-56521	(71)出願人 591056710				
				古河サー	ーキットフォイノ	ル株式会	社
(22)出願日		平成10年(1998) 3月9日	1	東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9			
			(72)発明者	鈴木	召利		
				栃木県	中市市新沢601番	地の2	古河サー
				キット	フォイル株式会社	上今市事	業所内
			(72)発明者	福田	p		
				栃木県	今市市萧沢601番	地の2	古河サー
				キット	フォイル株式会社	上今市事	業所内
			(74)代理人	弁理士	津国 肇 (ダ	13名)	

(54) 【発明の名称】 プリント配線板用銅箔及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 基板への接着面表面が均質でムラがなく、粉落ちの点で問題がなく、基板との間で充分な接着強度を有し、耐熱性あるいは電気的特性においても優れたプリント配線板用銅箔及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 プリント配線板用銅箔であって、原料銅箔の被接着面側表面に、モリブデンと、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンの内の少なくとも1種と、を含有する銅のやけめっき層を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原網箔の被接着面側表面に、モリブデンと、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンの内の少なくとも1種と、を含有する銅のやけめっき層を有することを特徴とするプリント配線板用網箔。

【請求項2】 前記のやけめっき層の上に銅のめっき層を更に有する請求項1に記載の銅箔。

【請求項3】 前記の銅のやけめっき層又は銅のめっき層の上にニッケルめっき層又は亜鉛めっき層若しくはニッケルめっき層+亜鉛めっき層を更に有する請求項1又は2に記載の銅箔。

【請求項4】 前記の銅のめっき層又はニッケルめっき層、亜鉛めっき層若しくはニッケルめっき層+亜鉛めっき層の上にクロメート皮膜を更に有する請求項2又は3に記載の銅箔。

【請求項5】 前記のやけめっき層の厚みが0. 2~5. O μm である請求項1乃至4のいずれか1に記載の 銅箔。

【請求項6】 酸性銅電解浴を用い、被処理銅箔を陰極とし、該浴の限界電流密度付近の電流密度で電解して該銅箔表面に銅のやけめっき層を形成するプリント配線板用銅箔の製造方法において、該浴の電解液中にモリブデンを 0.001~5g-Mo/l、鉄、コパルト、ニッケル、タングステンの少なくとも1種を 0.01~10g-M/l(M = Fe及び/又はCo及び/又はNi及び/又はW)、溶液の形態にて含有することを特徴とする方法。

【請求項7】 前記のやけめっき層を形成する工程に次いで、該やけめっき層の上に銅のめっき層を形成する工程を行う請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記のやけめっき層を形成する工程又は 銅のめっき層を形成する工程に次いで、該銅のやけめっ き層又は該銅のめっき層の上にニッケルめっき層又は亜 鉛めっき層若しくはニッケルめっき層十亜鉛めっき層を 形成する工程を行う請求項6又は7に記載の方法。

【請求項9】 前記の銅のめっき層又はニッケルめっき層、亜鉛めっき層若しくはニッケルめっき層+亜鉛めっき層を形成する工程に次いで、該銅のめっき層又はニッケルめっき層、亜鉛めっき層若しくはニッケルめっき層+亜鉛めっき層の上にクロメート皮膜を形成する工程を行う請求項7又は8に記載の方法。

【請求項10】 前記の電解浴が硫酸銅-硫酸浴である 請求項6乃至9のいずれか1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板用 銅箔及びその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】プリント配線板用銅箔は、それを基材に 接合させるにあたり、その、接着強度を向上させ、プリ ント配線板としての所要の電気特性、エッチング特性、 耐熱性、耐薬品性を満足させるために、該銅箔の被接合面に粗化処理を施し、更には該粗化処理を施された面上に亜鉛めっきやニッケルめっき等を施し、また更には該亜鉛めっきやニッケルめっき等を施された面上にクロメート処理等を施す等、種々工夫されている。

【0003】最近多用されているそれらの具体的方法としては、下記のものが挙げられる。

【0004】① 特公昭40-15327号に開示された方法

酸性銅電解浴中で銅箔を陰極とし、限界電流密度付近で 電解を行うことにより、いわゆる「やけめっき」を施し て粗化面を得る方法である。

【0005】② <u>米国特許第3293109号に開示さ</u>れた方法

「やけめっき」を施された粗化面の微細な突起群の表面 を通常の銅めっきの薄層(いわゆる「カプセル層」)で 覆って、該粗化面の微細な突起群を銅箔の安定的に固定 する方法。

【0006】③ 特公昭54-38053号に開示された方法

比較的粗大な樹枝状突起の生成を防止し、より微細で且つ全面が均一な突起群よりなる粗化面を得るために、酸性銅電解浴の電解液中にセレン、テルル、ヒ素、アンチモン、ピスマスの少なくとも1種をO. O1~1g-M/l(M = Se, Te, As, Sb, Bi)に添加する方法。

【0007】④ 特公昭53-39327号に開示された方法

セレン、テルル、ヒ素、アンチモン、ビスマスの少なくとも1種をO. O3~5g-M/I (M = Se, Te, As, Sb, Bi)添加した電解液を含む酸性銅電解浴にて「やけめっき」を施し、形成された微細な樹枝状突起群の表面を通常の銅めっきの薄層で覆って該突起群の脱落を防止し粉状移着特性を改善すると共に基材に対する接着強度を改善せんとした方法。

【0008】しかしながら、セレン、テルル、ヒ素、アンチモン、ビスマスを含む化合物は、毒物、劇物、もしくはこれらに類するものとされているものが多く、電解時にこれらの元素が銅電着物中に取り込まれる結果、銅箔やそれを用いたプリント配線板の再生時や廃棄時、またこれらの元素を含有することになるエッチング廃液の処分時に、環境への汚染に対し最大限の注意が必要である。更に、毒性の弱いものは、これらの元素を添加することによって得られる効果が小さい。

【0009】一方、その中にこれらの金属を含まない電解液を用いたもの、すなわち銅のみの「やけめっき層」を形成したものは、たとえ「やけめっき層」の上に更に通常の銅めっき層を形成したとしても「やけめっき層」の微細突起自体が粗雑なものとなり、また該微細突起群は不均一である。このような「やけめっき層」を有する銅箔の被接着面の表面を摩擦するとかなりの量の微細銅

粉が剥落し、また樹脂基板と重ねて銅貼り積層板とした ものはエッチングを行った後該基板表面に鋼粉が残留す る等の欠点を有していた。

【0010】これらの欠点を改良するものとして、a.ベンゾキノリン類を添加した電解液を用いて粗化処理を行う方法(特公昭56-44196号公報);b.モリブデン及び/又はパナジウムを添加した電解液を用いて粗化処理を行う方法(特公昭62-56677号公

報); c. パルス電流を粗化処理のための電解浴に供給する方法(特開昭58-16479号公報や特開昭63-17597号公報);が提唱されているが、いずれの方法も前記の毒性の強い元素の化合物を含む電解液を用いた粗化処理にて得られる銅箔に比し、剥離強度、粉落ち等の点で劣るものしか得られなかった。

[0011]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術の課題を解決するためになされたものであって、基板への接着面表面が均質でムラがなく、粉落ちの点で問題がなく、基板との間で充分な接着強度を有し、耐熱性あるいは電気特性においても優れたプリント配線板用鋼箔及びその製造方法を提供することを目的とする。

[0012]

【課題を解決するための手段】本発明は、プリント配線 板用銅箔であって、原銅箔の被接着面側表面に、モリブデンと、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンの内の 少なくとも 1 種と、を含有する銅の「やけめっき層」を 有することを特徴とする。

【0013】ここで、前記の「やけめっき層」の膜厚(見かけ膜厚)は、 $0.2\sim2.5\mu m$ であることが好ましく、 $0.4\sim1.5\mu m$ であることが更に好ましい。ここで、「見かけ膜厚」とは、"やけめっき"の処理電流を流した時に電析する粒状のめっきを平滑めっきに換算して求めた膜厚である。

【0014】本発明の銅箔は、前記の「やけめっき層」 の上に「銅のめっき層」(いわゆる「カプセル層」)を 更に有するものであってもよい。

【 0015 】 ここで、前記の「カプセル層」の膜厚(見かけ膜厚)は、 $0.2\sim2.5\,\mu$ mであることが好ましく、 $0.4\sim1.5\,\mu$ m であることが更に好ましい。

【0016】尚、本発明の銅箔は、所望により、更に前記の「やけめっき層」又は「カプセル層」の上に「ニッケルめっき層」又は「亜鉛めっき層」若しくは「ニッケルめっき層」+「亜鉛めっき層」を形成せしめたものであってもよいし、又さらにはこれら「カプセル層」又は「ニッケルめっき層」、「亜鉛めっき層」若しくは「ニッケルめっき層」+「亜鉛めっき層」の上にクロメート皮膜を形成せしめたものであってもよい。

【 0 0 1 7 】一方、本発明の銅箔の製造方法は、酸性銅 電解浴を用い、被処理銅箔を陰極とし、該浴の限界電流 密度付近の電流密度で電解して該銅箔表面に銅の「やけ めっき層」を形成するプリント配線板用鋼箔の製造方法であって、該浴の電解液中にモリブデンをO. OO1~5g-Mo/I、鉄、コバルト、ニッケル、タングステンの少なくとも1種をO. O1~10g-M/I (M = Fe及び/又はCo及び/又はNi及び/又はW)、溶液の形態にて含有することを特徴とする。

【0018】ここで、モリブデン濃度が0.001g-Mo/l未満では所望の効果が顕著ではないし、一方5g-Mo/l 超でも所望の効果がその存在量の増加に比し顕著に増大しないので経済的ではなく、更に「やけめっき層」が粉状化しやすくなるので好ましくない。鉄、コバルト、ニッケル、タングステンの規定濃度外の挙動もモリブデンのそれと同様である。尚、これらの添加剤の形態は電解液に溶解するものであれば特に限定されない(ただし、これらのハロゲン化物も殆どのものが電解液に溶解するが、粗化処理に悪影響を及ぼすので好ましくない)が、代表的な化合物としては下記のものが挙げられる。

1. モリブデン : モリブデン酸ナトリウム (2水塩)

会 : 硫酸第1鉄(7水塩)
コバルト : 硫酸コバルト(7水塩)
ニッケル : 硫酸ニッケル(7水塩)

5. タングステン: タングステン酸ナトリウム (2水塩)

【0019】酸性銅電解浴としては、鉱酸であればいずれの酸でも使用し得るが、通常は、硫酸浴(銅として硫酸銅含有)を用いる。

【0020】硫酸銅ー硫酸浴の液組成、液温は広い範囲で選択可能であるが、それらによって浴の限界電流密度はそれぞれの値を示すので、使用する電流密度は、液組成や液温、さらには液の動きなどで異なり、また「やけめっき」だけを施すのか、それとも更にその上に通常の銅めっき又は亜鉛めっき若しくはニッケルめっき等をカプセル上に施すのか、によっても異なるため、多少、電流密度を加減する必要がある。

【0021】工業的にもちいられるのに好適な酸性銅電 解浴の液条件を例示すると下記の通りである。

1. 銅 : 5~50g-Cu/l

2. モリブデン: O. OO1~5g-Mo/l

3. その他 : O. O 1 ~ 1 O g-M/I (M = Fe, Co, N i or ₩の一種以上)

4.酸:10~100g-H₂S0₄/I

5. 液温 : 室温~50℃

【0022】更に、浴の循環量も特に限定されないが、 浴成分の消耗分を補給する程度を下限とし、陰極表面近 傍領域が著しい乱流域とならぬ程度を上限とし、その間 で適宜選択するのが好ましい。

【0023】また、処理時間は、数秒乃至数十秒の範囲 が実際的で好ましいので、この程度の時間で所望の微細 突起群が完成するよう、液組成や電流密度等の操作条件 を設定するのがよい。

【0025】尚、本発明の製造方法における被処理鋼箔は、電解鋼箔であってもよいし、また圧延鋼箔であってもよい。本発明の方法では、鋼箔の種類を選ばないからである。

程を行ってもよい。これら追加工程の条件は、公知の方

[0026]

【発明の実施の形態】以下に、本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】実施例1

法のそれに従えばよい。

(1)被処理銅箔(原銅箔)

電解銅箔(未処理銅箔;厚さ:18 μm ;マット面の粗さ: R_{A} = 0.6 μm ; R_{Z} = 4.2 μm ;古河サーキットフォイル(株)製)

(2) やけめっき層の形成

原銅箔に下記の条件にて直流による陰極電解処理を施し、該原銅箔のマット面上に微細な突起群からなる「やけめっき層」を電析させた。

① 電解液の組成

・硫酸銅 : 1 O O g-CuSO4·5H₂O/I

- 硫酸 : 1 2 O g-H₂SO₄/I

・モリブデン: O. 6g~Na2MoO4・2H2O/I

・鉄 : 15g-FeSO4·7H2O/I

② 電解液の温度:35℃

③ 電流密度 : 4 O A/dm²④ 処理時間 : 3.5 sec.

(3) カプセルめっき

マット面上に微細な突起群が形成された前記の原頻箔に下記の条件にて直流による陰極電解処理を施し、該微細な突起群を銅の薄層で覆った。

① 電解液の組成

・硫酸銅 : 25 Og-CuSO4·5H2O/I

・硫酸 : 1 O O g-H₂SO₄/I

② 電解液の温度:50℃

③ 電流密度 : 20A/dm²

④ 処理時間 : 7. O sec.

(4) 更に前記の(2) → (3) の処理をもう一度繰り返した。

(5)表面処理

得られた銅箔(以下、「粗化処理銅箔」という)の被接合面側の表面に、ニッケルーリンめっき(O. $1 \, \text{mg/d}$ m^2)と亜鉛めっき(O. $1 \, \text{mg/dm}^2$)を施し、更にその上にクロメート処理を施した試料(以下、「表面処理銅箔」という)を作成した。

【0028】得られた表面処理鋼箔の特性を下記の項目についてそれぞれ評価した。

【0029】(1)ピール強度

得られた表面処理銅箔をFR-4基材にプレスし接着したものを試料とし、JIS C 6481 「プリント配線板用銅貼積層板試験方法」の5.7に従って常態ピール(常態での「引きはがし強さ」)を測定した。

【0030】(2)耐塩酸劣化率

得られた表面処理銅箔をFR-4基材にプレスし接着した後、該表面処理銅箔を1mm幅にエッチングしたものを試料とし、JIS C 6481 「プリント配線板用銅貼積層板試験方法」の5.7に従って常態ピールと劣化処理後のピール(35%塩酸と蒸留水を同量混合した25℃の処理液に該試料を1時間浸漬したものの「引きはがし強さ」。以下、「劣化後ピール」という)を測定し、下記の式に従って計算にて求めた。

耐塩酸劣化率(%)= (1 - (劣化後ピール/常態ピール)) × 100

【0031】(3)粉落ち

ロ"、F: 粉落ちが最も多い)。

【0032】結果を表1に示す。

【0033】実施例2

処理(2)における電解液の組成を下記のものに代えたことを除き実施例1と同様にして粗化処理網箔及び表面処理網箔をそれぞれ作製し、該表面処理網箔について実施例1と同様の特性評価を行った。結果を表1に示す。

① 電解液の組成

・硫酸銅 : 1 O O g-CuS04·5H20/l

・硫酸 : 1 2 Og-H₂SO₄/I

・モリブデン : O. O5g-Na2MoO4・2H2O/I

・タングステン: 0. 05g-Na₂WO₄・2H₂O

【0034】実施例3

処理(2)における電解液の組成を下記のものに代えた ことを除き実施例1と同様にして粗化処理銅箔及び表面 処理銅箔をそれぞれ作製し、該表面処理銅箔について実 施例1と同様の特性評価を行った。結果を表 1 に示す。

① 電解液の組成

・硫酸銅 : 100g-CuSO4・5H2O/ト

・硫酸 : 1 2 Og-H₂S0₄/I

・モリブデン : O. 6g-Na2MoO4・2H2O/I
・鉄 : 15g-FeSO4・7H2O/I
・タングステン: O. O3g-Na2WO4・2H2O/I

【0035】実施例4

処理(2)における電解液の組成を下記のものに代えたことを除き実施例1と同様にして粗化処理銅箔及び表面処理銅箔をそれぞれ作製し、該表面処理銅箔について実施例1と同様の特性評価を行った。結果を表1に示す。

① 電解液の組成

・硫酸銅 : 1 O O g-CuS04·5H20/I

・硫酸 : 1 2 Og-H₂SO₄/I

・モリブデン: O. 6g-Na2MoO4・2H2O/I

・コバルト : 1 O g-CoS04・7H20/I

【0036】実施例5

処理(2)における電解液の組成を下記のものに代えたことを除き実施例1と同様にして粗化処理銅箔及び表面処理銅箔をそれぞれ作製し、該表面処理銅箔について実施例1と同様の特性評価を行った。結果を表1に示す。

① 電解液の組成

・硫酸銅 : 1 O O g-CuS04·5H20/I

・硫酸 : 1 2 O g-H₂S04/I ・モリプテ゚ン:0.6g-Na₂Mo04・2H₂O/I

・ニッケル : 1 O g-Ni SO4 · 7H2O/l

【0037】比較例1

処理(2)における電解液の組成を下記のものに代えたことを除き実施例1と同様にして粗化処理網箔及び表面処理網箔をそれぞれ作製し、該表面処理網箔について実施例1と同様の特性評価を行った。結果を表1に示す。

① 電解液の組成

・硫酸銅 : 1 O O g-Cu\$04·5H20/I

・硫酸 : 1 2 O g-H₂S0₄/I

・ヒ素 : O. 4 cc/l as 60% H3AsO4 (比重: 1.58)

【0038】比較例2

処理(2)における電解液の組成を下記のものに代えた ことを除き実施例1と同様にして粗化処理銅箔及び表面 処理銅箔をそれぞれ作製し、該表面処理銅箔について実施例1と同様の特性評価を行った。結果を表1に示す。 ① 電解液の組成

・硫酸鋼 : 1 O O g-CuS04·5H20/I

・硫酸 : 1 2 O g-H₂SO₄/I

・モリブデン: O. 6g-Na2MoO4・2H2O/1

【0039】実施例1~5及び比較例1~2にて得られた各粗化処理銅箔の粗化処理を施した面を硫酸ー過酸化水素のソフトエッチング液(H2SO4: 100g/I、H2O2: 30g/I、nープロパノール: 10cc/I)に1分間浸漬して該粗化処理被膜を溶解し、該溶解液を蒸発乾固して該溶解液中に含まれる過酸化水素を分解除去した後、原子吸光分析法(日立(株)Z-6100形偏光ゼーマン原子吸光分光光度計を使用)にて該溶解液中の対象元素の定量分析を行った。その結果を表2に示す。尚、データは該粗化処理被膜中の存在量に換算したものである。

[0040]

【表 1】

表1

	やけめっ き層中含 有金属* ¹	ピール強 度*2 (kg/cm)	耐塩酸劣 化率** (%)	粉落ち**
実施例1	Mo, Fe	1.42	0	A
実施例 2	Mo, 17	1.46	o _.	A
実施例3	Mo, Fe,₩	1.46	0	A
実施例4	Mo. Co	1.43	2 .	C
実施例5	Mo, Ni	1.42	2	С
比較例1	As	1.46	0	В
比較例2	Mo	1.28	2	E

〔備考〕

- *1 鋼を除く。
- *2 常態ビールである。
- *3 劣化率= (1- (常態ビール/劣化後ビール))×100
- *4 目視観察結果である。

[0041]

【表2】

表2

	表面処理被膜中の存在量(ng/dm²)							
	Мо	Fe	Co	Ni	W	As		
実施例1	0.020	0.006	-	-	- '	-		
実施例2	0.002	-	-	-	0.002	-		
実施例3	0.013	0.002	-	_	0.001	-		
実施例4	0.011	_	0. 002	-	-	-		
実施例5	0.008	-	-	0.002	-	-		
比較例1	-	•	-	-	-	0. 172		
比較例2	0.021	-	-	-	-			

[備考] 分析された元素は主体としての銅を除くものである。

[0042]

【発明の効果】表 1 に示す通り、本発明の銅箔は、ピール強度、耐塩酸劣化率、粉落ち共毒性の強いヒ素を用いたもの(従来技術の一つ)と遜色ない性能を有するものである。これに対し、従来技術の他例(毒物を含まない)として挙げたモリブデン単用の銅箔は、ピール強度

が低く、粉落ちも多く実用上問題の大きいものであることがわかる。すなわち本発明に従えば、プリント配線板用銅箔としての所定の性能を充分に満足する環境に優しい銅箔及びそのための製造方法を提供することができる。